Umsetzungen des Androstanol-(3β)-ons-(17) mit Propargylalkohol und weitere Umformungen des entstehenden Acetylenderivates

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Valentin R. E. Wenner
aus St. Gallen (Stadt)

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1944

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0066

Umsetzungen des Androstanol-(3β)-ons-(17) mit Propargylalkohol und weitere Umformungen des entstehenden Acetylenderivates

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Valentin R. E. Wenner
aus St. Gallen (Stadt)

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1944

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 14. Dez. 1943.

Prof. Dr. *H. Erlenmeyer*,
Dekan.

Herrn *Valentin Wenner* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 14. Dez. 1943 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 14. Dez. 1943 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Umsetzungen des Androstanol-(3β)-ons-(17) mit Propargylalkohol und weitere Umformungen des entstehenden Acetylenderivates

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Pharmazeutischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII,
Fasciculus Primus, 1944.

MEINER LIEBEN MUTTER
GEWIDMET

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. T. REICHSTEIN,

möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für seine Hilfe und sein Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Umsetzungen des Androstanol-(3β)-ons-(17) mit Propargylalkohol und weitere Umformungen des entstehenden Acetylenderivates.

Androstanol-(3β)-on-(17) (IV) lässt sich unter geeigneten Bedingungen leicht mit Acetylen umsetzen[1][2]) (*Nef*'sche Reaktion). Wir prüften nunmehr, ob statt Acetylen auch Propargylalkohol mit dem Keton (IV) kondensiert werden kann, und fanden, dass sich bei Anwendung von etwas mehr als zwei Mol Kalium-tert.amylat und unter leichtem Wärmen die Reaktion durchführen lässt. Man erhält das Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22) (VI)[3]) in einer Ausbeute von etwa 38% der Theorie, wenn man den zurückgewonnenen Anteil an (IV) berücksichtigt. Die Acetylierung von (VI) mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur liefert das Diacetat (VII).

Zur Sicherstellung der Konfiguration in 17-Stellung wurde eine Probe des Diacetats (VII) mit Ozon abgebaut. Neben reichlichen Mengen an Neutralstoffen entstand dabei eine Säure, die nach alkalischer Verseifung mit Diazomethan methyliert wurde. Der entstehende Methylester schmolz bei 212° und erwies sich nach Mischprobe als identisch mit 3β, 17α-Dioxy-ätio-allo-cholansäure-methylester (XXI)[4]).

Um zu Stoffen zu gelangen, die zu weiteren interessanten Umformungen geeignet sind, unterzogen wir das Triol (VI) sowie sein Diacetat (VII) einer partiellen Hydrierung mit Palladium in Alkohol, da dieser Katalysator für die partielle Hydrierung der Acetylen-Bindung besonders geeignet ist und auch bei Äthinyl-androstan-Derivaten[5]) weitgehend einheitliche Produkte liefert. Die Hydrierung von (VI) verlief sehr rasch und musste nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff abgebrochen werden, da kein selbständiger Stillstand beobachtet wurde. Das Reaktionsprodukt war ein Gemisch, aus dem sich eine kleine Spitzenfraktion vom Smp. 222° herauskrystallisieren liess, die das einfach ungesättigte Triol (VIII) darstellt. Sie gab beim Acetylieren ein bei 114—116° schmelzendes Diacetat (XIa).

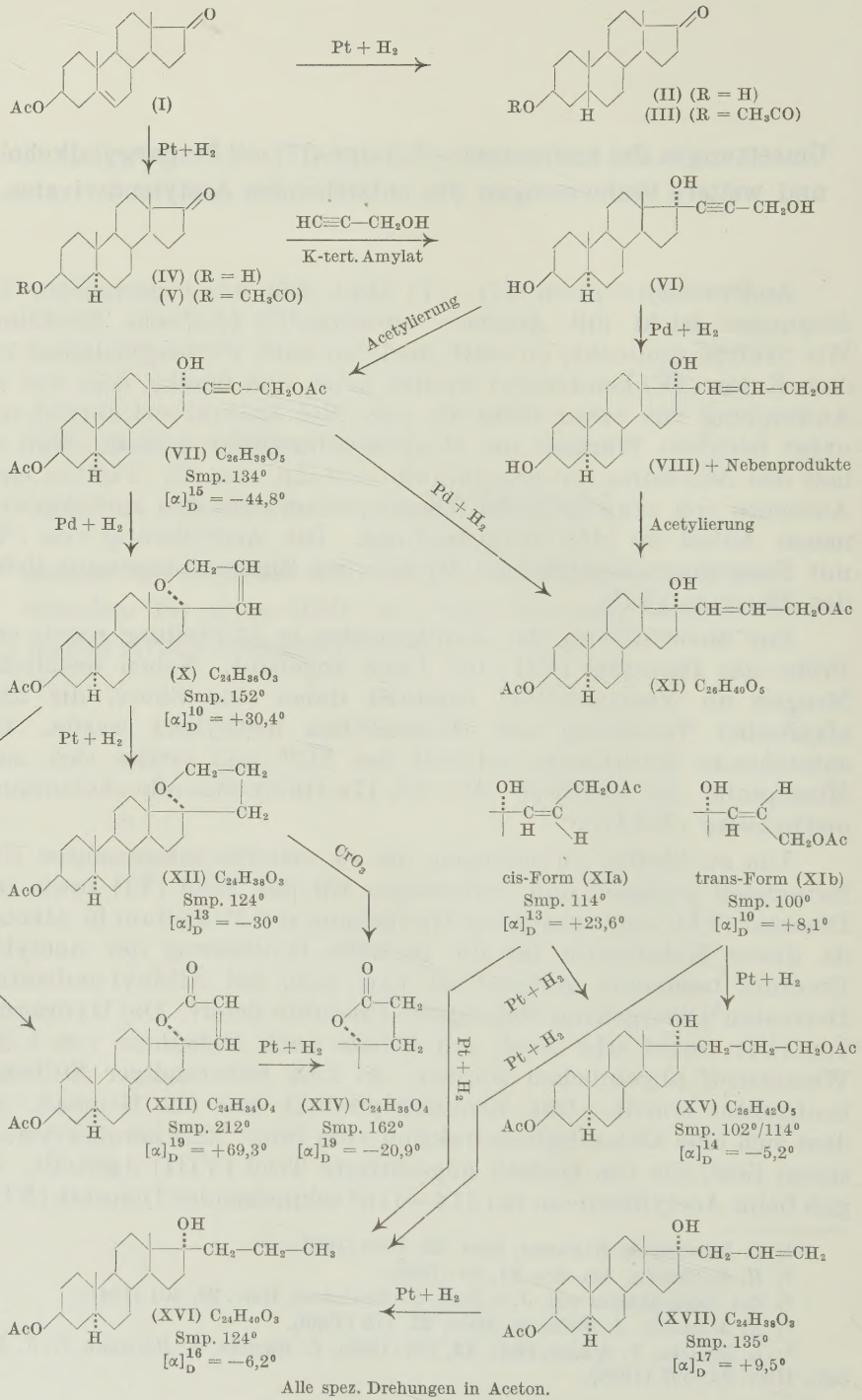
[1]) *L. Ruzicka, K. Hofmann*, Helv. **20**, 1280 (1937).

[2]) *H. E. Stavely*, Am. Soc. **61**, 80 (1939).

[3]) Zur Nomenklatur vgl. *J. v. Euw, T. Reichstein*, Helv. **24**, 401 (1941).

[4]) *K. Miescher, A. Wettstein*, Helv. **22**, 112 (1939).

[5]) *L. Ruzicka, P. Müller*, Helv. **22**, 755 (1939); *L. Ruzicka, K. Hofmann, H. F. Meldahl*, Helv. **21**, 597 (1938).



Alle spez. Drehungen in Aceton.

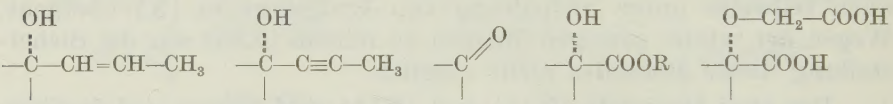
Die analoge Hydrierung des Diacetats (VII) ergab in einem kleinen Vorversuch ebenfalls ein Gemisch, aus dem sich durch Krystallisation eine kleine Menge (XIa) abtrennen liess. Die Wiederholung der Hydrierung von (VII) mit einer grösseren Menge und die anschliessende chromatographische Trennung des Hydrierungsproduktes über Aluminiumoxyd ergab drei Stoffe: Ein Monoacetat der Bruttoformel $C_{24}H_{36}O_3$ vom Smp. 152—154°, dessen Konstitution, wie weiter unten gezeigt wird, wahrscheinlich einem Dihydro-furanderivat (X) entspricht, ferner das oben genannte Diacetat (XIa) vom Smp. 114° und schliesslich ein weiteres Diacetat (XIb) vom Smp. 100—102°. Für die ziemlich mühsame Trennung war ein mehrfaches Chromatographieren nötig; dabei wurde beobachtet, dass die Menge an (XIa) immer geringer wurde, sodass zum Schluss fast nur noch (X) und (XIb) erhalten wurden. Es ist daher möglich, dass sich (XIa) durch die Wirkung des Aluminiumoxyds in (XIb) umlagert und vielleicht auch teilweise unter Abspaltung von Essigsäure in (X) übergeht. Wegen der relativ geringen Mengen an reinem (XIa) war die Sicherstellung dieses Befundes nicht möglich.

Die zwei Diacetate (XIa) und (XIb) sind isomer und besitzen beide die Bruttoformel $C_{26}H_{40}O_5$. Wir vermuten, dass es sich um die zwei cis-trans-isomeren Formen des Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β, 17α, 22)-diacetat-(3,22) (XI), entsprechend den Partialformeln (XIa) und (XIb) handelt. Beide Stoffe geben zwar mit Tetranitromethan keine eindeutige Gelbfärbung, entfärben aber eine Lösung von Brom in Chloroform und lassen sich mit Platinoxyd in Eisessig leicht hydrieren. Es werden dabei unter Aufnahme von ca. 1,3 Mol Wasserstoff sowohl aus (XIa) wie aus (XIb) dieselben zwei Stoffe gebildet, nämlich ein Monoacetat $C_{24}H_{40}O_3$ vom Smp. 124—125° und ein Diacetat $C_{26}H_{42}O_5$, welches einen doppelten Smp. von 102° und 114° besitzt. Das Monoacetat, das durch Hydrierung der Doppelbindung und gleichzeitige reduktive Eliminierung einer Acetoxylgruppe entstanden ist, besitzt mit Sicherheit Formel (XVI), denn derselbe Stoff wird auch aus 17-Allyl-androstan-diol-(3β, 17α)-monoacetat-(3) (XVII)[1]) durch Hydrierung gewonnen. Die reduktive Entfernung der Acetoxylgruppe entspricht dem Verhalten von anderen Derivaten des Allylalkohols und macht es äusserst wahrscheinlich, dass die Doppelbindung in (XIa) und (XIb) den in den Formeln angedeuteten Platz einnimmt. Für das Diacetat vom Smp. 102°/114° ergibt sich als wahrscheinlichster Ausdruck somit die Formel (XV).

Es wurden noch einige Versuche unternommen, um die Konstitution des als Hauptprodukt bei der partiellen Hydrierung von (VII) erhaltenen Monoacetats (X) aufzuklären. Dieser Stoff gibt, zum

[1]) *J. v. Euw, T. Reichstein,* Helv. **24**, 405 (1941).

Unterschiede von (XIa) und (XIb), mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Bei der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff nimmt er sehr rasch 1 Mol Wasserstoff auf, worauf die Hydrierung völlig still steht. Das Reduktionsprodukt (XII) schmilzt zwar ebenfalls bei 124°, ist aber von (XVI) verschieden, denn die Mischprobe gibt eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 30°, und auch die spez. Drehungen sind deutlich verschieden. Die Analysenwerte von (XII) passen auch besser auf die Bruttoformel $C_{24}H_{38}O_3$, während (XVI) die Formel $C_{24}H_{40}O_3$ besitzt. Das Hydrierungsergebnis spricht also eindeutig gegen eine Formulierung mit den Seitenketten (XVIII) oder (XIX), die an sich am nächsten liegen würde, wäre aber sehr gut mit der Formel (X) eines Dihydro-furanderivats vereinbar, das sich aus (XI) leicht bilden könnte. Wir vermuteten zunächst, dass ein solcher Stoff bei der Ozonisierung eine Dicarbonsäure (XXII) liefern würde, die gegen weitere Oxydation voraussichtlich relativ



(XVIII) (XIX) (V) (XX) (R = H) (XXI) (R = CH_3) (XXII)

beständig sein sollte, während die Stoffe (XVIII) und (XIX) durch Ozon zu (V) und der Oxysäure (XX) abgebaut würden. Die Nachprüfung ergab, dass bei kurzer Ozonisierung von (X) mit anschliessender oxydativer Spaltung mit Chromsäure in Eisessig ein Gemisch von neutralen und sauren Produkten entsteht. Aus den neutralen Produkten liess sich nach Verseifung eine kleine Menge eines Stoffes isolieren, der bei 175—177° schmolz und bei der Mischprobe mit Androstanol-(3 β)-on-(17) (IV) keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Aus den sauren Anteilen wurde nach alkalischer Verseifung und anschliessender Methylierung mit Diazomethan ein Stoff gewonnen, der bei 210° schmolz und bei der Mischprobe mit 3 β, 17 α-Dioxy-ätio-allo-cholansäure-methylester (XXI)[1]) vom Smp. 213° keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Dieses Resultat ist scheinbar mit Formel (X) kaum vereinbar und spricht stark für die Formeln (XVIII) und (XIX), die aber wiederum durch das Hydrierungsergebnis ausgeschlossen wurden. Die Klärung des Widerspruches brachte die Oxydation mit Chromsäure. Das Monoacetat (X) liefert mit Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur in fast quantitativer Ausbeute ein einheitliches Neutralprodukt vom Smp. 212°, das die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_4$ besitzt, beim Kochen mit Alkali 2 Mol Lauge verbraucht und dessen alkoholische Lösung im Ultraviolett selektive Absorption mit einem Maximum bei ca. 215 mμ und $\log \varepsilon = 3{,}92$ aufweist[2]),

[1]) *K. Miescher, A. Wettstein*, Helv. **22**, 112 (1939).

[2]) Wir verdanken die Messung Herrn P. D. Dr. *H. Mohler*, Zürich.

woraus wir die Berechtigung ableiten, es als α,β-ungesättigtes Lacton (XIII)[1]) zu formulieren. Mit Tetranitromethan gibt dieses Lacton erwartungsgemäss keine Gelbfärbung mehr. Dagegen ist die Doppelbindung leicht hydrierbar. Das dabei entstehende gesättigte Lacton (XIV) vom Smp. 162° lässt sich auch aus (XII) mit Chromsäure erhalten, nur ist die Ausbeute hier klein, da (XII) von Chromsäure viel schwerer angegriffen wird, sodass unter den angewandten Bedingungen die Hauptmenge unverändert bleibt. Die oxydative Überführung eines 2,3-disubstituierten Tetrahydro-furans in ein Lacton ist kürzlich von *Wettstein* und *Miescher*[2]) bei ihren Unter-

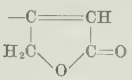
suchungen über Cafestol beobachtet worden. Eine wahrscheinlich ähnliche Reaktionsfolge wurde früher von *Ruzicka* und Mitarbeitern[3]) beschrieben[4]).

Aus dem Verlauf der Oxydation mit Chromsäure lässt sich auch das unerwartete Ergebnis der Ozonisierung von (X) befriedigend erklären. Es entsteht auch hier offenbar zuerst das Lacton (XIII), das bei der weiteren oxydativen Spaltung der Doppelbindung dann verständlicherweise (V) und (XX) liefert.

Wir prüften anschliessend die Hydroxylierung von (XIa) und (XIb) mit Osmiumtetroxyd nach *Criegee*[5]). Aus (XIa) wurde dabei ein Gemisch erhalten, aus dem sich in einer Ausbeute von ca. 25% Krystalle vom Smp. 260—266° isolieren liessen. Obwohl die Analysenwerte für C und H etwas zu niedrig waren, dürften sie doch

---

[1]) Zur Lage und Höhe des Maximums der U.V.-Absorption fünfgliedriger α,β-ungesättigter Lactone vgl.: *W. D. Paist, E. R. Blout, F. C. Uhle, R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **6**, 280 (1941); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, G. Balla*, Helv. **25**, 70 (1942); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, A. Fürst*, Helv. **25**, 80 (1942); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, J. Pataki*, Helv. **25**, 425 (1942); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Heusser*, Helv. **25**, 435 (1942). Für den Typus



wurde in Alkohol λ_{max} = ca. 215—220 mμ und log ε = ca. 4,05-4,3 gefunden. An- resp. Abwesenheit von Substituenten in α, β oder γ-Stellung dürften weitere kleine Verschiebungen veranlassen.

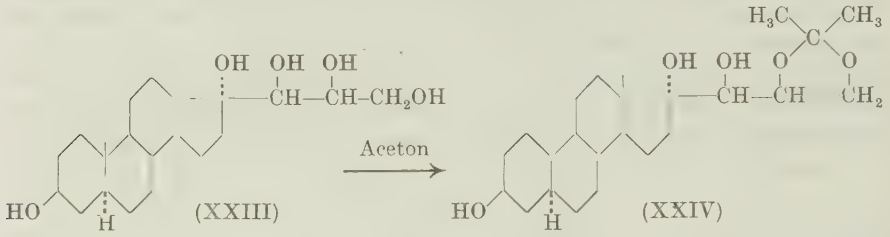
[2]) *A. Wettstein, K. Miescher*, Helv. **25**, 718 (1942). Das Vorliegen eines Tetrahydrofuranringes ist bewiesen von *A. Wettstein, K. Miescher*, Helv. **26**, 788 (1943); *A. Wettstein, F. Hunziker, K. Miescher*, Helv. **26**, 1197 (1943).

[3]) *L. Ruzicka, H. Brüngger, E. L. Gustus*, Helv. **15**, 636 (1932); vgl. *L. Ruzicka, F. Govaert, M. W. Goldberg, A. H. Lamberton*, Helv. **21**, 73 (1937).

[4]) Die Überführung eines stärker substituierten Tetrahydro-furans in ein Lacton mit Hilfe von $KMnO_4$ ist von *A. Franke*, M. **17**, 85 (1896) beschrieben; vgl. auch *W. Fossek*, M. **4**, 663 (1883).

[5]) *R. Criegee*, A. **522**, 75 (1936); Z. angew. Ch. **51**, 519 (1938).

höchstwahrscheinlich eines der 4 theoretisch möglichen raumisomeren Pentole (XXIII) darstellen. Dieses vielleicht nicht ganz einheitliche Isomere wird als (XXIIIa) bezeichnet. Aus (XIb) wurde in gleicher Weise ein Gemisch erhalten, aus dem sich durch chromatographische Trennung die Krystallisate (XXIIIb) und (XXIIIc)



(XIa) $\xrightarrow{OsO_4}$ (XXIIIa) Smp. 260—266° ⟶ (XXIVa) Smp. 125—130°

(XIb) $\xrightarrow{OsO_4}$ (XXIIIb) Smp. 250—253° ⟶ (XXIVb) Smp. 190—192°

(XXIIIc) Smp. 238—241° und andere.

isolieren liessen, die bei der Analyse ebenfalls etwas zu tiefe CH-Werte gaben, was auf ihren hygroskopischen Eigenschaften beruhen dürfte. Es ist früher in der 17β-Oxy-Reihe[1][2][3]) gezeigt worden, in welcher Weise solche Pentole zur Herstellung von Dioxy-aceton-Derivaten verwendet werden können. Ausgehend von (XXIII) wäre die Herstellung analoger Dioxy-aceton-Derivate der 17α-Oxy-Reihe denkbar. Die Umsetzung von (XXIIIa) mit Aceton gab neben anderen Stoffen ein Krystallisat der vermutlichen Formel (XXIVa) vom Smp. 125—130°, dessen Analysenwerte auf die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ passen, und aus (XXIIIb) wurde neben anderen Stoffen ein wahrscheinlich isomeres Krystallisat vom Smp. 190—192° erhalten. Die Stellung des Acetonrestes ist dabei nicht bewiesen. Wegen der schlechten Ausbeuten und der Schwierigkeit der Materialbeschaffung konnten diese Versuche jedoch nicht fortgeführt werden.

Für die Trennung des bei der Hydrierung von Androstanol-(3β)-on-(17)-acetat (I) entstehenden Gemisches[4]) von (III) und (V) wird im experimentellen Teil ein vereinfachter Weg angegeben. Er beruht darauf, dass von den freien Oxy-ketonen (IV) schwerer löslich ist als (II), während bei den Acetaten (III) merklich schwerer löslich ist als (V). Für die Trennung wird daher zweckmässig das bei der Hydrierung erhaltene Gemisch der Acetate zunächst zum Gemisch der freien Oxy-ketone (II) und (IV) verseift, aus dem die Hauptmenge (IV) in reiner Form durch Krystallisation abgetrennt wird. Die verbleibenden Mutterlaugen werden acetyliert, worauf

[1]) *J. von Euw, T. Reichstein,* Helv. **23,** 1114 (1940).
[2]) *J. von Euw, T. Reichstein,* Helv. **24,** 401 (1941).
[3]) *H. G. Fuchs, T. Reichstein,* Helv. **24,** 804 (1941).
[4]) *T. Reichstein, A. Lardon,* Helv. **24,** 955 (1941).

ein grosser Teil reines (III) isoliert werden kann. Durch Wiederholung der Verseifung und Acetylierung unter jedesmaligem Abtrennen der Krystalle lässt sich auch die restliche Mutterlauge fast vollständig in die reinen Komponenten trennen.

Experimenteller Teil.

Androstanol-(3β)-on-(17) (IV) und Ätiocholanol-(3β)-on-(17)-acetat (III) aus Androsten-(5)-ol-(3β)-on-(17)-acetat (I).

21 g Androsten-(5)-ol-(3β)-on-(17)-acetat (I) wurden in 3 Portionen zu 7 g in je 50 cm^3 Eisessig mit 250 mg Platinoxyd hydriert, wobei derselbe Katalysator unter jeweiligem Zusatz von 100 mg frischem $PtO_2 \cdot H_2O$ auch für die folgenden zwei Hydrierungen benützt wurde. Es wurde bis zur Aufnahme von etwa 1,3 Mol Wasserstoff geschüttelt, worauf die abfiltrierte Eisessiglösung, wie früher beschrieben[1]), mit Chromtrioxyd zurückoxydiert wurde. Die Aufarbeitung ergab 21 g Hydrierungsgemisch aus (III) und (V). Dieses wurde zur Verseifung in 500 cm^3 heissem Methanol gelöst und in die siedende Lösung langsam 250 cm^3 einer heissen 10-proz. wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat laufen gelassen. Die Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde das Methanol im Vakuum abdestilliert und das ausfallende Ketongemisch mit Benzol ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Benzollösung wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt, unter Schütteln mit der dreifachen Menge Äther versetzt und die Krystallabscheidung durch Kühlen und Schütteln möglichst vervollständigt. Die abgenutschten und mit Äther gewaschenen Krystalle wogen 10 g und schmolzen bei 174—177°. Die Mutterlauge gab nach starkem Einengen und Ätherzusatz noch 4 g Krystalle vom Smp. 160—170°. Durch einmaliges Umkrystallisieren wurde aus beiden Portionen 13,4 g reines Androstanol-(3β)-on-(17) (IV) vom Smp. 177—179° erhalten.

Die vereinigten Mutterlaugen (5,1 g) wurden zur Acetylierung mit 12 cm^3 absolutem Pyridin und 6 cm^3 Essigsäure-anhydrid 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, stark eingeengt, mit Petroläther versetzt und mit Ätiocholanol-(3β)-on-(17)-acetat (III) angeimpft, worauf die sofort einsetzende Krystallisation durch Kühlung möglichst vervollständigt wurde. Abnutschen und Nachwaschen mit Petroläther gab 1,6 g Krystalle vom Smp. 154—158°. Aus den Mutterlaugen liessen sich durch starkes Einengen noch 0,2 g vom Smp. 145—152° gewinnen. Durch Umkrystallisieren der beiden Portionen aus Äther-Petroläther wurden 1,6 g reines (III) vom Smp. 156—158° erhalten.

Die Mutterlaugen (4,4 g) wurden wieder wie oben verseift. Nach dreimaligem Verseifen und Acetylieren unter jedesmaligem Abscheiden der Krystalle wurden 14,5 g reines (IV) und total 3,1 g (= 15%) reines (III) erhalten.

Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22) (VI).

Zur Bereitung des benötigten Propargylalkohols wurden 180 g Allylbromid in 410 g 1,2,3-Tribrompropan[2]) übergeführt. Dieses gab beim Kochen mit Kaliumacetat in Eisessig nach *B. K. Mereschkowsky*[3]) in zwei gleichen Ansätzen 190 g Essigsäure-2-bromallylester, der nach *L. Henry*[4]) in 4 Portionen durch Erhitzen mit 1,1 Mol starker wässriger Kalilauge in Propargylalkohol übergeführt wurde. Die Ausbeute betrug 27 g reines Produkt vom Sdp. 114°.

---

[1]) *T. Reichstein, A. Lardon,* Helv. **24**, 955 (1941).

[2]) Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 507 (New York 1932).

[3]) *B. K. Mereschkowsky,* A. **431**, 238 (1923); vgl. *H. Tollens,* A. **154**, 371 (1870); **156**, 168 (1870).

[4]) *L. Henry,* B. **5**, 569 (1872); **6**, 729 (1873).

5,5 g Kalium wurden unter Feuchtigkeitsausschluss bei 70° in 70 g trockenem tert. Amylalkohol[1]) gelöst. In die noch warme Lösung wurden 3,2 g trockener Propargylalkohol und hierauf bei 60° 5,7 g Androstanol-(3β)-on-(17), das vorher durch Abdampfen mit absolutem Benzol getrocknet und in 20 cm³ tert. Amylalkohol gelöst worden war, eingetragen. Nach Durchmischung wurde zuerst 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und unter Umschütteln anschliessend noch 2 Stunden auf 60—70° erwärmt, wobei intensive Rotfärbung eintrat. (In Vorversuchen wurde beobachtet, dass nur die Ansätze, die diese Rotfärbung zeigten, eine gute Ausbeute lieferten). Hierauf wurde abgekühlt, mit viel Äther in einen Scheidetrichter gespült und mehrmals mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, wobei sich ein Teil der Pregninverbindung (VI) bereits krystallin abschied. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und dann unter vermindertem Druck der feuchte Amylalkohol entfernt. Der Rückstand wurde unter Erwärmen mit Chloroform versetzt, worauf 1,1 g Pregninverbindung (VI) als leicht bräunliche Blättchen vom Smp. 249—251° auskrystallisierten. Die eingedampften Mutterlaugen wurden in absolutem Benzol gelöst und über eine Säule von 70 g Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt. Aus den mit absolutem Benzol eluierten Anteilen liessen sich 2,4 g reines Androstanol-(3β)-on-(17) (IV) gewinnen. Weitere mit Benzol-Chloroform und mit reinem Chloroform gewonnene Eluate gaben braune amorphe Anteile, während aus den mit Chloroform-Methanol (19:1 bis 9:1) erhaltenen Eluaten noch 0,4 g Pregninverbindung resultierten. Total wurden somit 1,5 g (VI) gewonnen, entsprechend 38% der Theorie, wenn man von den angewandten 5,7 g (IV) die zurückgewonnenen 2,4 g abzieht.

Zur Reinigung wurde das Produkt in viel heissem Methanol gelöst, die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Chloroform versetzt. Die ausgeschiedenen farblosen Blättchen wurden abgenutscht, mit Chloroform und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie schmolzen bei 250—251°. Aus Methanol und Aceton krystallisierte die Substanz in derben Nadeln, die sich beim Erhitzen zwischen 240 und 250° in rechteckige Blättchen umwandelten, um dann bei 250—251° unzersetzt zu schmelzen. Die spez. Drehung der bei 80° im Hochvakuum getrockneten Probe betrug:

$$[\alpha]_D^{12} = -42{,}0° \pm 3° \text{ (c = 0,761 in Methanol)}$$

19,04 mg Substanz zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{12} = -0{,}32° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,822 mg Subst. gaben 10,669 mg CO_2 und 3,412 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$ (346,49) Ber. C 76,23 H 9,90%
Gef. „ 76,18 „ 9,98%

Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22)-diacetat-(3,22) (VII).

4,4 g Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22) (VI) wurden in 15 cm³ heissem Pyridin gelöst, nach dem Erkalten mit 6 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 5,5 g und krystallisierte rasch. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte meistens kleine Quader vom Smp. 134—135°. Oft wurden auch Nadeln erhalten, die zunächst bei 120-125° schmolzen, worauf die Schmelze sehr langsam wieder krystallisierte, um definitiv bei 134—135° zu schmelzen. Die spez. Drehung einer bei 60° getrockneten Probe betrug:

$$[\alpha]_D^{15} = -44{,}8° \pm 2° \text{ (c = 1,251 in Aceton)}$$

15,310 mg Subst. zu 1,2237 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -0{,}56° \pm 0{,}02°$

[1]) Der tert. Amylalkohol wurde durch fraktionierte Destillation getrocknet. Zur Verwendung gelangten die bei 102–106° siedenden Fraktionen. Die Vorläufe können nach Vortrocknen über calc. Kaliumcarbonat erneut zur Fraktionierung verwendet werden.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,746 mg Subst. gaben 9,899 mg CO_2 und 2,972 mg H_2O

$C_{26}H_{38}O_5$ (430,56) Ber. C 72,46 H 8,90%

Gef. „ 72,12 „ 8,88%

Die Substanz gab in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

3β, 17α-Dioxy-ätio-allo-cholansäure-methylester (XXI) aus (VII).

50 mg Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22)-diacetat-(3,22) (VII) vom Smp. 134—135° wurden in 5 cm³ reinem Chloroform gelöst und bei −10° während 10 Minuten total etwa 500 cm³ 4-proz. Ozon durchgeleitet. Hierauf wurde 1 cm³ Wasser zugegeben, unter kräftigem Schütteln kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit 0,1 g Zinkstaub versetzt und unter Schütteln 15 Minuten auf 50° erwärmt. Nach starkem Einengen im Vakuum wurde mit viel Äther verdünnt, filtriert, das Filtrat mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und anschliessend durch mehrmaliges Ausschütteln mit kleinen Portionen verdünnter Natronlauge in neutrale und saure Anteile zerlegt. Die im Äther verbliebenen 40 mg Neutralteile wurden nicht weiter untersucht. Die alkalischen Auszüge wurden zur Verseifung der Acetylgruppe mit etwas Methanol versetzt und 15 Minuten gekocht. Nach Entfernung des Methanols im Vakuum wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene Ätherlösung hinterliess nach dem Trocknen über Natriumsulfat beim Eindampfen einen Rückstand, der nach dem Trocknen im Vakuum 8 mg wog. Er wurde in wenig Methanol gelöst und mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 10 Minuten wurde neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (8 mg) lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Äther 5 mg farblose rechteckige Blättchen vom Smp. 212—213°. Authentischer 3β, 17α-Dioxy-ätio-allo-cholansäure-methylester (XXI)[1]), sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β,17α,22) (VIII) und Diacetat (XIa) vom Smp. 114—116°.

1. Vorversuch (Hydrierung von freiem Triol (VI)).

100 mg Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22) (VI) vom Smp. 250—251° wurden in 10 cm³ Feinsprit gelöst und mit 20 mg 2-proz. Palladium-Calciumcarbonat[2]) in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Bereits nach 15 Minuten war die für 1 Mol berechnete Menge von 6,5 cm³ Gas aufgenommen, worauf die Hydrierung abgebrochen wurde. Die abfiltrierte alkoholische Lösung wurde im Vakuum eingeengt und der Sirup in wenig Aceton aufgenommen. Es trat bald Krystallisation ein. Die abgenutschten und mit Äther gewaschenen Krystalle schmolzen sehr unscharf von 200—240°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol-Aceton wurde eine kleine Spitzenfraktion von 8 mg farblosen Blättchen vom Smp. 222—224° erhalten. Die spez. Drehung dieses Produktes betrug:

$$[\alpha]_D^{13} = +16{,}7° \pm 3° \text{ (c = 0,779 in Methanol).}$$

7,790 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}13° \pm 0{,}02°$.

Die Acetylierung der Krystalle (VIII) gab das bei 114—116° schmelzende Diacetat (XIa).

Die Mutterlaugen und öligen Produkte von (VIII) wurden ebenfalls mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert und das erhaltene Gemisch (350 mg aus 3 ähnlichen Vorversuchen) chromatographisch nach der Durchlaufmethode

[1]) *K. Miescher, A. Wettstein*, Helv. **22**, 112 (1939).

[2]) Bereitet nach *C. Paal*, vgl. *C. Weygand*, „Org.-chem. Experimentierkunst", S. 154 (Leipzig 1938).

über einer Säule von 10 g Aluminiumoxyd getrennt. Aus den mit absolutem Benzol erhaltenen Eluaten konnten 150 mg des Diacetats (XIa) vom Smp. 114—116° erhalten werden. Andere Fraktionen ergaben ölige Anteile oder sehr unscharf schmelzende Gemische. Das Diacetat (XIa) vom Smp. 114—116° krystallisierte aus Äther-Petroläther in zu Drusen vereinigten, kleinen Nadeln. Sie wurden im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die spez. Drehung betrug:

$[\alpha]_D^{13} = +23{,}6^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,662 in Aceton)

41,56 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}44^0 \pm 0{,}02^0$

3,816 mg Subst. gaben 10,080 mg CO_2 und 3,222 mg H_2O

$C_{26}H_{40}O_5$ (423,58) Ber. C 72,20 H 9,34%

Gef. „ 72,09 „ 9,45%

Die Substanz gibt in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan keine merkliche Gelbfärbung. Sie entfärbt dagegen rasch eine Lösung von Brom in Chloroform. Auch die weitere Hydrierung (vgl. weiter unten) zeigt, dass sie eine Doppelbindung enthält.

2. Vorversuch (Hydrierung von Diacetat (VII)).

550 mg Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22)-diacetat-(3,22) (VII) vom Smp. 134—135° wurden in 50 cm³ Feinsprit in Gegenwart von 40 mg 2-proz. Palladium-Calciumcarbonat in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für ein Mol berechnete Menge (28 cm³) Wasserstoff war nach 2 Stunden aufgenommen, worauf die Hydrierung abgebrochen wurde. Nach der Filtration wurde die alkoholische Lösung im Vakuum vollständig eingedampft und der trockene Rückstand mit Pyridin und Essigsäureanhydrid 16 Stunden bei Zimmertemperatur nachacetyliert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 530 mg Hydrierungsgemisch, das direkt über 15 g Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode chromatographisch gereinigt wurde. Die mit absolutem Benzol und Benzol-Äther (9:1) eluierten Anteile lieferten nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 270 mg Diacetat (XIa) vom Smp. 114 –116°. Die anderen Fraktionen ergaben ölige Anteile oder unscharf schmelzende Gemische.

Isomeres Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β,17α,22)-diacetat-(3,22) (XIb) vom Smp. 100—102° und Monoacetat (X) vom Smp. 152°

Hauptversuch.

5,5 g Allo-homo-(ω)-pregnin-(20)-triol-(3β, 17α, 22)-diacetat-(3,22) (VII) vom Smp. 134—135° wurden in 150 cm³ Feinsprit gelöst und in Gegenwart von 0,5 g 2-proz. Palladium-Calciumcarbonat in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für 1 Mol berechnete Menge Gas (290 cm³) war nach 20 Minuten aufgenommen, worauf die Hydrierung abgebrochen wurde. Nach der Filtration wurde im Vakuum eingedampft und der gut getrocknete Rückstand mit 10 cm³ absolutem Pyridin und 4 cm³ Essigsäure-anhydrid durch 16-stündiges Stehen bei Zimmertemperatur nachacetyliert. Die übliche Aufarbeitung ergab 5,5 g Hydrierungsgemisch, das über eine mit Petroläther bereitete Säule aus 120 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*)[1]) nach der Durchlaufmethode chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen dienten je 300 cm³ der in folgender Tabelle S. 34 genannten Lösungsmittel:

17α,22-Oxydo-allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-ol-(3β)-acetat (X) vom Smp. 152—154°.

Dieses Produkt wurde zuerst rein aus Fraktion 7 erhalten. Da sich die folgenden Fraktionen als Gemische erwiesen, wurden die Mutterlaugen von 7 mit den Fraktionen 8—14 vereinigt und diese 2,8 g nochmals sorgfältig chromatographiert. Aus den mit Petroläther-Benzol (4:1) eluierten Anteilen wurde total 1 g des Monoacetats (X) erhalten. Mit

[1]) Im Folgenden abgekürzt in *M.-B.*

stärker benzolhaltigen Gemischen wurde das schon bereits beschriebene Diacetat (XIa) vom Smp. 114—116° eluiert, sowie anschliessend ein weiteres Diacetat (XIb) vom Smp. 100—102°. Die Trennung der Anteile war schwierig, da durch Umkrystallisieren eine Reinigung der Zwischenfraktionen nicht gelang, sodass lediglich die wiederholte Chromatographie zum Ziel führte.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Aussehen, ev. Smp.
1—3	Petroläther	nichts	
4—6	Petroläther-Benzol (4:1)	,,	
7	,, ,, (4:1)	50	Kryst. 151—154°
8	abs. Benzol	700	Öl
9	,, ,,	800	Kryst. 104—112°
10	,, ,,	600	,, 120—154°
11	,, ,,	200	,, 110—154°
12	,, ,,	200	Öl
13	,, ,,	100	,,
14	,, ,,	100	,,
15	Benzol-Äther (9:1)	200	,,
16	,, ,, (9:1)	100	,,
17	,, ,, (9:1)	150	,,
18	,, ,, (9:1)	150	,,
19	,, ,, (1:1)	500	Kryst. 110—114°
20	,, ,, (1:1)	400	,, 110—115°
21	,, ,, (1:1)	300	,,
22	,, ,, (1:1)	300	,,
23	,, ,, (1:1)	300	,, 101—112°
24	,, ,, (1:1)	200	Öl
25	,, ,, (1:1)	100	,,
26	abs. Äther	30	,,
27, 28	,, ,,	nichts	
29	Chloroform	,,	
30, 31	,,	30	Öl + Kryst.
32—34	Chloroform-Methanol (9:1)	Spuren	
35—37	,, ,, (9:1)	,,	

Das Monoacetat (X) krystallisierte aus Äther-Petroläther in farblosen Blättchen oder kompakten Trapezoedern, die bei 152—154° schmolzen. Die spez. Drehung einer im Hochvakuum bei 60° getrockneten Probe betrug:

$$[\alpha]_D^{10} = +30{,}4^0 \pm 1^0 \text{ (c = 2,335 in Aceton)}$$

58,40 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{10} = +0{,}71^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,467 mg Subst. gaben 9,832 mg CO_2 und 3,027 mg H_2O

21,05 mg Subst. verbr. 0,448 cm³ 0,1-n. KOH (12-stündige alkal. Verseifung)

$C_{24}H_{36}O_3$ (372,53) Ber. C 77,37 H 9,74% Äqu.-Gew. 372,53

Gef. ,, 77,39 ,, 9,77% ,, ,, 469,8

Die Substanz gibt in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung.

Freies 17α,22-Oxydo-allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-ol-(3β).

0,2 g Monoacetat (X) vom Smp. 152—154° wurden mit der Lösung von 0,1 g KOH in 20 cm³ Methanol 20 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 170 mg Rückstand, der sofort krystallisierte. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther gab lange feine Nadeln, die bei 186—188° schmolzen. Aus Aceton wurden unregelmässige, vielflächige Tafeln erhalten, die sich vor dem Schmelzen in feine Nadeln vom Smp.186-188° umwandelten. Die spez. Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{14} = +35{,}8^0 \pm 2^0 \text{ (c = 1,211 in Aceton).}$$

30,32 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0{,}43^0 \pm 0{,}02^0$.

Diacetat (XIb) vom Smp. 100—102°.

Die Fraktionen 15—23 des ersten Chromatogramms, die sich als Gemische erwiesen, wurden zusammengegeben und wie oben wiederholt sorgfältig chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (4:1) eluierten Anteile lieferten noch eine kleine Menge des Monoacetats (X). Mit absolutem Benzol wurde hauptsächlich das Diacetat (XIa) vom Smp. 114—116° eluiert, während das Diacetat (XIb) etwas schwerer, vor allem mit Benzol-Äther (1:1) abgelöst wurde. Bei der wiederholten Chromatographie der Zwischenfraktionen nahm die Menge von (XIa) ständig ab, sodass am Schluss fast nur noch (X) und (XIb) erhalten wurden. Total wurden aus allen Chromatographien dieser Hydrierung die folgenden Mengen isoliert:

2,3 g Monoacetat (X) vom Smp. 152—154°
0,2 g Diacetat (XIa) vom Smp. 114—116°
0,4 g Diacetat (XIb) vom Smp. 100—102°.

Das Diacetat (XIb) krystallisierte aus Äther-Petroläther in zu Drusen vereinigten groben Nadeln vom Smp. 100—102°. Die spez. Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{10} = +8{,}1^0 \pm 1^0 \text{ (c = 2,460 in Aceton).}$$

61,65 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{10} = +0{,}20^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,752 mg Subst. gaben 9,929 mg CO_2 und 3,114 mg H_2O
$C_{26}H_{40}O_5$ (432,58) Ber. C 72,20 H 9,34%
Gef. „ 72,22 „ 9,29%

Auch dieses Diacetat gibt in wenig Chloroform gelöst auf Zusatz von Tetranitromethan keine Gelbfärbung, entfärbt jedoch eine Lösung von Brom in Chloroform rasch. Auch lässt sich durch Hydrierung die Anwesenheit einer Doppelbindung leicht nachweisen.

Allo-homo-(ω)-pregnan-diol-(3β,17α)-monoacetat-(3) (XVI) und Allo-homo-(ω)-pregnan-triol-(3β,17α,22)-diacetat-(3,22) (XV).

a) Aus dem Diacetat (XIa). 60 mg Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β,17α,22)-diacetat-(3,22) (XIa) vom Smp. 114—116° wurden in 5 cm³ reinstem Eisessig gelöst und mit 6,5 mg Platinoxyd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 10 Minuten war die Hydrierung beendet und 7 cm³ Gas aufgenommen, von denen 1,5 cm³ auf das $PtO_2 \cdot H_2O$ entfallen, sodass die Substanz 5,5 cm³ = 1,4 Mol verbraucht hatte. Nach der Filtration hinterblieb beim Eindampfen ein schlecht krystallisierender Rückstand, der daher direkt chromatographisch über 1,5 g Aluminiumoxyd getrennt wurde. Die mit Benzol-Petroläther (1:1) sowie mit reinem Benzol eluierbaren Anteile lieferten nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 25 mg Monoacetat (XVI) als farblose rechteckige Blättchen, die bei 124—125° schmolzen. Die spez. Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{16} = -6{,}2^0 \pm 2^0 \text{ (c = 1,459 in Aceton).}$$

14,578 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}09^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,766 mg Subst. gaben 10,550 mg CO_2 und 3,589 mg H_2O

$C_{24}H_{40}O_3$ (376,56) Ber. C 76,54 H 10,71%

Gef. „ 76,45 „ 10,66%

Die mit Benzol-Äther eluierbaren Anteile lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 20 mg Diacetat (XV) in Form farbloser, ebenfalls rechteckiger Blättchen, die ein erstes Mal bei 102—104° schmolzen, worauf die Schmelze erstarrte, um definitiv bei 114—116° zu schmelzen. Die Mischprobe mit (XIa) schmolz bei 95—100°, diejenige mit (XIb) bei 93—97°. Die spez. Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{14} = -5{,}2^0 \pm 2^0 \text{ (c = 0,965 in Aceton).}$$

9,643 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -0{,}05^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,706 mg Subst. gaben 9,767 mg CO_2 und 3,257 mg H_2O

$C_{26}H_{42}O_5$ (434,60) Ber. C 71,86 H 9,74%

Gef. „ 71,92 „ 9,83%

b) Aus dem Diacetat (XIb). 32 mg Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β,17α,22)-diacetat-(3,22) (XIb) vom Smp. 100—102° wurden analog hydriert, wobei die Aufnahme von ca. 1,3 Mol Wasserstoff gemessen wurde. Die Aufarbeitung geschah genau gleich wie oben. Es wurden 13 mg reines Monoacetat (XVI) vom Smp. 124—125° (Mischprobe), sowie 13 mg reines Diacetat (XV) vom Smp. 102—104°/114—116° (Mischprobe) erhalten.

c) Allo-homo-(ω)-pregnandiol-(3β,17α)-monoacetat-(3) (XVI) aus (XVII). 37 mg 17-Allyl-androstandiol-(3β,17α)-monoacetat-(3) (XVII)[1]) vom Smp. 135—136° wurden in 10 cm³ reinstem Eisessig mit 9 mg Platinoxyd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, wobei die Hydrierung nach Aufnahme von ca. 1,05 Mol nach 10 Minuten beendet war. Nach Filtration, Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wurden dicke Blättchen erhalten, die bei 125—126° schmolzen. Die Mischproben mit den nach a) und b) aus (XIa) und (XIb) erhaltenen Präparaten des Monoacetats (XVI) gaben keine Schmelzpunktserniedrigungen. Die spez. Drehung war ebenfalls gleich und betrug:

$$[\alpha]_D^{12} = -5{,}0^0 \pm 2^0 \text{ (c = 1,205 in Aceton).}$$

12,05 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{12} = -0{,}06^0 \pm 0{,}02^0$.

17α,22-Oxydo-allo-homo-(ω)-pregnanol-(3β)-acetat (XII) aus (X).

37 mg 17α,22-Oxydo-allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-ol-(3β)-acetat (X) vom Smp. 152—154° wurden in 8 cm³ Eisessig mit 5 mg Platinoxyd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 10 Minuten waren 3,4 cm³ Gas aufgenommen, und die Hydrierung stand vollständig still. Nach Abzug des für das $PtO_2 \cdot H_2O$ benötigten Wasserstoffs (1 cm³) hatte die Substanz somit 2,4 cm³ (= ca. 1,1 Mol) verbraucht. Nach Filtration und Eindampfen wurde das Hydrierungsprodukt chromatographisch gereinigt. Die mit Benzol-Petroläther eluierbaren Anteile lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 20 mg 17α,22-Oxydo-allo-homo-(ω)-pregnanol-(3β)-acetat (XII) als farblose feine Nadeln vom Smp. 124—125°. Aus Äther-Methanol wurden vielflächige Blöckchen erhalten, die zunächst bei 116—120° schmolzen, worauf die Schmelze zu feinen Nadeln erstarrte, die definitiv bei 124—125° schmolzen. Die Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Monoacetat (XVI) schmolz bei 90—95°. Die spez. Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{13} = -30{,}0^0 \pm 2^0 \text{ (c = 1,201 in Aceton).}$$

12,012 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = -0{,}36^0 \pm 0{,}02^0$.

---

[1]) *J. von Euw, T. Reichstein*, Helv. **24**, 405 (1941).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,690 mg Subst. gaben 10,374 mg CO_2 und 3,366 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_3$ (374,54) Ber. C 76,96 H 10,23%

Gef. „ 76,72 „ 10,21%

Die Substanz gibt in wenig Chloroform gelöst auf Zusatz von Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

Ozonisierung des Monoacetats (X).

0,1 g Monoacetat (X) vom Smp. 152—154° wurden in 10 cm³ reinstem Chloroform gelöst und bei 11° während 10 Minuten ozonisiert (ca. 70 cm³ 4-proz. Ozon pro Minute). Die trüb gewordene Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit 1,5 cm³ einer 1-proz. Chromtrioxyd-Eisessiglösung versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Da die Chromsäure nach 40 Minuten vollständig verbraucht war, wurden nochmals 0,5 cm³ der 1-proz. Lösung zugetropft, worauf sich nach weiteren 30 Minuten noch Chromsäure nachweisen liess. Nun wurde im Vakuum stark eingeengt, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschenen Ätherlösung wurden die sauren Anteile durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung entzogen. Nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung blieben 57 mg neutrale Anteile als farbloses Öl zurück. Aus den Sodaauszügen wurden durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 25 mg rohe Säuren erhalten.

Der Neutralteil (57 mg) wurde mit der Lösung von 30 mg KOH in 10 cm³ Methanol 20 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte 25 mg verseiftes Neutralprodukt, das beim Animpfen mit Androstanol-(3β)-on-(17) teilweise krystallisierte, aber unscharf schmolz. Es wurde daher durch Chromatographie über 0,7 g Aluminiumoxyd gereinigt. Aus den mit Benzol-Äther (4:1) eluierbaren Anteilen wurden durch Umkrystallisieren aus Äther 10 mg farblose derbe Nadeln erhalten, die bei 175—177° schmolzen. Die Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Androstanol-(3β)-on-(17) (IV) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die sauren Anteile (25 mg) wurden mit der Lösung von 25 mg Kaliumcarbonat in 1 cm³ Wasser und 2 cm³ Methanol 45 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von 5 cm³ Wasser wurde das Methanol abdestilliert und die wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Salzsäure angesäuert und die ausfallende Säure in viel Äther aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung lieferte nach dem Eindampfen 4 mg sehr schwer löslicher Krystalle, die bei 250-260° sinterten und anschliessend unter Zersetzung verdampften. Die 4 mg Säure wurden mit Diazomethan methyliert und anschliessend aus Äther krystallisiert. Es wurden farblose Krystalle erhalten, die sich beim Erwärmen zwischen 180 und 200° in rechteckige Blättchen umlagerten, welche dann bei 208 -211° schmolzen. Reiner 3β, 17α-Dioxy-ätio-allocholansäure-methylester (XXI)[1]) zeigte eine analoge Umwandlung und schmolz bei 213—214°. Die Mischprobe schmolz bei 210—214°. Die beiden Präparate scheinen somit identisch zu sein. Auffallend ist lediglich, dass die Säure die Oxydation mit Chromtrioxyd überstanden hat; sie dürfte dabei aber als saures Oxalat vorgelegen haben.

Allo-pregnen-(20)-diol-(3β,17α)-carbonsäure-(21)-lacton-acetat (XIII) aus (X).

200 mg Monoacetat (X) vom Smp. 152—154° wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 10 cm³ einer 1-proz. Chromsäurelösung in Eisessig (entsprechend 2 Mol CrO_3) 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde der Eisessig im Vakuum bei 40° bis auf 3 cm³ abgedampft, der Rückstand mit Wasser und Äther versetzt und die Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen.

[1]) *K. Miescher, A. Wettstein*, Helv. **22**, 112 (1939); *D. A. Prins, T. Reichstein*, Helv. **25**, 312 (1942).

Die neutrale Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei Krystallisation eintrat. Der schön krystalline Rückstand wog 160 mg und zeigte einen Smp. von 210—214°. Aus Aceton-Äther wurden schwere, vielseitige Prismen vom Smp. 212—214° erhalten. Die spez. Drehung einer im Hochvakuum bei 60° getrockneten Probe betrug:

$$[\alpha]_D^{19} = +69{,}3^0 \pm 2^0 \text{ (c = 1,719 in Aceton).}$$

43,01 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +1{,}19^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,640 mg Subst. gaben 9,940 mg CO_2 und 2,865 mg H_2O
20,010 mg Subst. verbr. 1,101 cm³ 0,1-n. KOH (12-stündige heisse Verseifung)

$C_{24}H_{34}O_4$ (386,51)	Ber. C 74,57	H 8,87%	Äqu.-Gew. 193,26
	Gef. „ 74,52	„ 8,81%	„ „ 190,83

Die Tetranitromethanprobe war negativ im Gegensatz zum Ausgangsmaterial.

Allo-pregnandiol-(3β,17α)-carbonsäure-(21)-lacton-acetat (XIV).

a) Aus (XII) mit CrO_3.

75 mg gesättigtes Monoacetat (XII) vom Smp. 124° wurden in 2 cm³ Eisessig gelöst, mit 5 cm³ einer 1-proz. Chromsäurelösung in Eisessig (3 Mol CrO_3) versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde wie oben verfahren. Die zur Trockene eingedampfte Ätherlösung hinterliess 70 mg eines farblosen Öls. Die chromatographische Trennung über einer Säule von 2 g Aluminiumoxyd ergab mit Petroläther-Benzol-Gemischen 40 mg schlecht schmelzendes Ausgangsmaterial. Mit Benzol-Äther-Gemischen wurden 25 mg des in breiten Nadeln krystallisierenden Lactons (XIV) vom Smp. 162—163° erhalten. Die spez. Drehung einer im Hochvakuum bei 60° getrockneten Probe betrug:

$$[\alpha]_D^{19} = -20{,}9^0 \pm 2^0 \text{ (c = 1,340 in Aceton).}$$

33,53 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0{,}28^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

3,692 mg Subst. gaben 10,027 mg CO_2 und 3,109 mg H_2O
14,644 mg Subst. verbr. 0,763 cm³ 0,1-n. KOH (12-stündige heisse Verseifung)

$C_{24}H_{36}O_4$ (388,53)	Ber. C 74,19	H 9,34%	Äqu.-Gew. 194,27
	Gef. „ 74,12	„ 9,42%	„ „ 191,93

b) Aus (XIII) durch Hydrierung.

78 mg Lacton (XIII) vom Smp. 212—214° (= 0,2 Millimol) wurden in 8 cm³ reinstem Eisessig gelöst und mit 8,5 mg Platinoxyd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 3 Minuten war die theoretische Menge von 6,3 cm³ Wasserstoff aufgenommen wonach die Hydrierung praktisch stehen blieb. Hierauf wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte 65 mg Krystalle, die bei 162—163° schmolzen und nach Mischprobe und Drehung mit dem nach a) erhaltenen Lacton (XIV) identisch waren.

Allo-homo-(ω)-pregnan-pentole-(3β,17α,20,21,22) (XXIIIa), (XXIIIb) und (XXIIIc).

a) Hydroxylierung des Diacetats (XIa).

0,6 g Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β,17α,22)-diacetat-(3,22) (XIa) vom Smp. 114—116° wurden in 40 cm³ absolutem Äther gelöst, mit der Lösung von 0,48 g Osmiumtetroxyd in 10 cm³ absolutem Äther versetzt und gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 6 Stunden hatte sich die Lösung braun gefärbt, und

nach 24 Stunden begann die Ausscheidung eines braunschwarzen Niederschlages. Nach 8-tägigem Stehen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 30 cm³ Alkohol und einer Lösung von 6 g kryst. Natriumsulfit in 60 cm³ Wasser 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde gut absitzen gelassen, die klare Lösung durch ein Filter abdekantiert und der Rückstand je einmal mit je 100 cm³ 50-, 60-, 70-, 80-, 90- und 100-proz. Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf ca. 70 cm³ eingeengt und das Konzentrat 15mal mit je 100 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten der Reihe nach einen Scheidetrichter mit 50 cm³ einer 10-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung, sowie einen zweiten mit 50 cm³ Wasser. Die über Natriumsulfat getrockneten Chloroformauszüge lieferten beim Eindampfen 0,55 g Rückstand als leicht grünlich-braunes Harz. Durch Umkrystallisieren aus Methanol-Aceton und Methanol-Äther liessen sich 10 mg einer Spitzenfraktion in Form farbloser kleiner Nadeln gewinnen, die bei 260—266° schmolzen. Die vereinigten Mutterlaugen wurden in absolutem Benzol gelöst und über einer Säule von 13 g Aluminiumoxyd (*M.-B.*) chromatographisch getrennt. Die mit Benzol, Äther und Chloroform eluierten Anteile krystallisierten nicht. Aus den mit Chloroform-Methanol (19:1) erhaltenen Filtraten liessen sich nur schlecht krystallisierende Gemische isolieren. Mit Chloroform-Methanol (3:1) wurden endlich noch 150 mg des Pentols (XXIIIa) erhalten. Zur Reinigung wurde aus Methanol-Chloroform umkrystallisiert, wobei feine farblose Nadeln resultierten, die sich zunächst beim Erhitzen in breite lange Nadeln umformten und bei 260—266° schmolzen. Zur Analyse wurde unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum bei 110° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Die Substanz ist hygroskopisch.

3,820 mg Subst. gaben 9,539 mg CO_2 und 3,354 mg H_2O
$C_{22}H_{38}O_5$ (382,52) Ber. C 69,07 H 10,01%
Gef. „ 68,15 „ 9,82%

b) Hydroxylierung des Diacetats (XIb).

0,34 g Allo-homo-(ω)-pregnen-(20)-triol-(3β,17α,22)-diacetat-(3,22) (XIb) vom Smp. 100—102° wurden in 10 cm³ absolutem Äther gelöst, mit einer Lösung von 300 mg Osmiumtetroxyd in 2 cm³ absolutem Äther versetzt und mit Glasstopfen verschlossen stehen gelassen. Die Lösung färbte sich nach einer Stunde braun, nach 7 Stunden begann die Abscheidung eines schwarzen Niederschlages. Nach 6 Tagen wurde wie oben unter a) mit Sulfit verkocht und der Rückstand mit Alkohol von steigender Konzentration ausgekocht. Zur Vermeidung von Emulsionen beim Ausschütteln mit Chloroform erwies sich hierauf die folgende Aufarbeitung als günstig. Die alkoholisch-wässrigen Auszüge wurden im Vakuum auf ca. 20 cm³ eingeengt, die ausfallende organische Substanz durch Zusatz von heissem Alkohol in Lösung gebracht und noch so viel Alkohol zugegeben, dass in der Hitze das Natriumsulfit auszufallen begann, dessen Abscheidung durch mehrstündiges Stehen in der Kälte vervollständigt wurde. Hierauf wurde filtriert, der Niederschlag zweimal mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vakuum auf ca. 15 cm³ eingedampft. 10maliges Ausschütteln mit je 50 cm³ Chloroform, Waschen der Auszüge mit wenig wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung und Wasser, Trocknen und Eindampfen gab 0,34 g Rückstand als hellbraunes Harz. Umkrystallisieren aus Chloroform-Benzol lieferte 70 mg rohes Pentol (XXIIIb) vom Smp. 235—250°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus denselben Lösungsmitteln ergab das analysenreine Produkt in zu Drusen vereinigten feinen Nadeln, die bei 250—253° schmolzen. Die spez. Drehung einer im Hochvakuum bei 110° getrockneten Probe betrug:

$[\alpha]_D^{13} = +5{,}15^0 \pm 2^0$ (c = 0,970 in Methanol)

24,22 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}05^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum bei 120° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,730 mg Subst. gaben 9,390 mg CO_2 und 3,328 mg H_2O
$C_{22}H_{38}O_5$ (382,52) Ber. C 69,07 H 10,01%
Gef. „ 68,70 „ 9,98%

Die vereinigten Mutterlaugen von (XXIIIb) (0,26 g) wurden in Chloroform-Benzol gelöst und nach der Durchlaufmethode über 8 g Aluminiumoxyd getrennt. Aus den mit Chloroform-Methanol (9:1) eluierbaren Anteilen wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Benzol 30 mg Pentol (XXIIIc) als schuppige glänzende Blättchen erhalten, die bei 238—241° schmolzen. Die spez. Drehung einer im Hochvakuum bei 80° getrockneten Probe betrug:

$$[\alpha]_D^{13} = +1{,}9^0 \pm 3^0 \text{ (c = 0,794 in Methanol)}$$

19,85 mg Subst. zu 2,5012 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}015^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,586 mg Subst. gaben 8,945 mg CO_2 und 3,018 mg H_2O

$C_{22}H_{38}O_5$ (382,52) Ber. C 69,07 H 10,01%

Gef. „ 68,07 „ 9,42%

Mit den mehr Methanol enthaltenden Lösungsmitteln wurden Gemische eluiert, aus denen durch nochmalige Chromatographie noch 20 mg Pentol (XXIIIb) vom Smp. 250—253° gewonnen wurden. Es ist unsicher, ob es sich bei den 3 Pentolen wirklich um ganz einheitliche Präparate handelt.

Acetonverbindung (XXIVa) aus Pentol (XXIIIa).

100 mg analysenreines Pentol (XXIIIa) vom Smp. 260—266° sowie 50 mg eines etwas weniger reinen Präparates wurden zusammen in 100 cm³ reinem Aceton heiss gelöst, mit 2,5 g wasserfreiem Kupfersulfat versetzt und 4 Tage auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde filtriert und das Filtrat nochmals zwei Stunden mit 2 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat geschüttelt. Nach erneuter Filtration wurde eingedampft und der farblose in Äther lösliche Rückstand von 150 mg in absolutem Benzol gelöst und über 4,5 g Aluminiumoxyd (*M.-B.*) nach der Durchlaufmethode getrennt. Zum Nachwaschen dienten je 100 cm³ der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel:

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gewicht	Aussehen, ev. Smp.
1—3	abs. Benzol	wenig	Öl kryst. langsam
4, 5	„ „	„	„ „ nicht
6	Benzol-Chloroform (1:1)	20 mg	„ „ „
7	„ „ (1:1)	15 mg	„ „ „
8	„ „ (1:1)	5 mg	Kryst. 178—181°
9	„ „ (1:1)	15 mg	„ 125—130°
10	„ „ (1:1)	15 mg	„ 125—135°
11	„ „ (1:1)	10 mg	„ 125—130°
12	Chloroform	10 mg	„
13	„	10 mg	„ 213—228°
14	„	5 mg	„
15	Chloroform-Methanol (99:1)	wenig	„
16, 17	„ „ (99:1)	Spuren	„
18—22	„ „ (97:3)	wenig	Kryst. + Öl
23—25	„ „ (19:1)	„	„
26, 27	„ „ (9:1)	Spuren	
28, 29	„ „ (3:1)	„	
30, 31	„ „ (1:1)	„	

Die Fraktionen 9—11 wurden zusammen aus Äther-Aceton umkrystallisiert und lieferten 25 mg verfilzte farblose Nädelchen, die unter Blasenbildung unscharf bei 125-130° zu einem dicken Öl schmolzen, das weder beim weiteren Erhitzen noch beim Abkühlen wieder krystallisierte. Auch mehrmaliges Krystallisieren lieferte keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet und unmittelbar vor der Verbrennung bei 98° im trockenen Luftstrom nachgetrocknet.

3,178 mg Subst. gaben 8,28 mg CO_2 und 2,86 mg H_2O
$C_{25}H_{42}O_5$ (422,59) Ber. C 71,05 H 10,02%
Gef. „ 71,10 „ 10,07%

Die Fraktionen 8 und 13 schienen ihrem Schmelzpunkt und der Krystallform nach weitgehend einheitlich zu sein, doch war die Menge für eine völlige Reinigung nicht ausreichend.

Acetonverbindung (XXIVb) aus (XXIIIb).

120 mg Pentol (XXIIIb) vom Smp. 250–253° wurden in 50 cm³ absolutem Aceton mit 1,8 g wasserfreiem Kupfersulfat 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Die wie bei (XXIVa) durchgeführte Aufarbeitung lieferte 130 mg rohes Acetonierungsprodukt, das teilweise krystallisierte. Da sich die Krystalle als Gemisch erwiesen, wurde die ganze Menge wieder über 4 g Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode getrennt. Zum Nachwaschen dienten je 100 cm³ der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel:

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gewicht	Aussehen, ev. Smp.
1—3	abs. Benzol	Spuren	Öl
4—6	Benzol-Chloroform (19:1)	„	„
7—9	„ „ (9:1)	15 mg	„
10—12	„ „ (4:1)	5 mg	Kryst. 175—179°
13	„ „ (1:1)	5 mg	„
14, 15	„ „ (1:1)	10 mg	„
16	„ „ (1:1)	55 mg	Öl
17, 18	„ „ (1:1)	20 mg	Kryst. 100—120°
19	„ „ (1:1)	10 mg	„ 115—125°
20, 21	Chloroform	10 mg	Öl
22	„	5 mg	„
23	Chloroform-Methanol (19:1)	30 mg	Kryst. 190—192°
24	„ „ (19:1)	5 mg	„
25, 26	„ „ (9:1)	Spuren	
27, 28	„ „ (3:1)	„	
29, 30	„ „ (1:1)	„	

Die Krystalle der Fraktionen 10—15 vom Smp. 175—179° schienen identisch zu sein mit den Krystallen der Fraktion 8 vom Smp. 178—181° aus der Chromatographie von (XXIVa). Die Fraktionen 10—13 lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther farblose Nädelchen in kugeligen Drusen, die bei 120–125° schmolzen, worauf die Schmelze wieder zu groben Nadeln erstarrte, die bei 175—179° definitiv schmolzen. Die Mischprobe mit den Krystallen der Fraktion 8 aus der Chromatographie (XXIVa) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Fraktion 23 lieferte aus Chloroform-Äther feine wollige Nadeln vom Smp. 190—192°. Die spez. Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{13} = -17{,}55^0 \pm 3^0 \text{ (c = 0,912 in Methanol)}$$

9,121 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = -0{,}16^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,526 mg Subst. gaben 9,088 mg CO_2 und 3,075 mg H_2O

$C_{25}H_{42}O_5$ (422,59) Ber. C 71,05 H 10,02%

Gef. „ 70,34 „ 9,76%

Die Analysen wurden im mikrochemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Durch Kondensation von Androstanol-(3β)-on-(17) mit Propargylalkohol wurde die Pregnin-(20)-Verbindung (VI) bereitet. Der Ozonabbau des Pregnin-(20)-diacetates (VII), mit anschliessender alkalischer Verseifung führte zur 3β,17α-Dioxy-ätio-allo-cholansäure (XX), die als Methylester (XXI) isoliert wurde, woraus folgt, dass die Substanz (VI) der 17α-Oxy-Reihe angehört. Eine isomere Pregnin-(20)-Verbindung der 17β-Oxy-Reihe wurde nicht aufgefunden.

2. Die partielle Hydrierung des Acetylenderivates (VI) zum Äthylenderivat (XI) mit Palladium-Calciumcarbonat als Katalysator führte zu einem Gemisch verschiedener Stoffe. Durch chromatographische Trennung des acetylierten Gemisches wurden drei verschiedene Stoffe erhalten. Zwei davon waren die cis-trans-isomeren Pregnen-(20)-diacetate (XIa) und (XIb), welche sich durch Stereoisomerie in der Seitenkette unterscheiden. Der Substanz (XIa) wurde auf Grund ihrer Tendenz zum Ringschluss cis-, d. h. Maleinsäure-Konfiguration, der Substanz (XIb) dagegen trans-, d. h. Fumarsäure-Konfiguration zugeschrieben. Durch katalytische Hydrierung mit Platin konnte aus beiden Pregnen-(20)-diacetaten (XIa) und (XIb) nach Aufnahme von je einem Mol Wasserstoff dasselbe Pregnan-diacetat (XV) gewonnen werden, was für die Äthylenkonfiguration beweisend ist.

Der dritte Stoff, welcher aus dem Gemisch der partiellen Hydrierung isoliert wurde, war das Monoacetat (X), welches einen Dihydrofuranabkömmling darstellt. Die Konstitution dieses Stoffes wurde vor allem durch den Verlauf der Oxydation mit Chromsäure aufgeklärt, wodurch ein α,β-ungesättigtes Lacton entstand. Durch die katalytische Hydrierung mit Platin nnd durch den Ozonabbau wurde das Vorhandensein einer Äthylendoppelbindung und die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur 17α-Oxy-Reihe nachgewiesen.

3. Die Hydroxylierung der beiden isomeren Pregnen-(20)-Verbindungen ergab ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus denen sich jedoch einzelne Komponenten isolieren liessen, deren Zusammensetzung den erwarteten Pentolen entsprach. Von den 4 möglichen stereoisomeren Pentolen konnten 3, deren Reinheit allerdings nicht mit Sicherheit feststeht, isoliert werden. Die Acetonierung dieser Pentole lieferte entsprechende Monoacetonverbindungen, von denen zwei in wahrscheinlich reiner Form erhalten wurden. Ihre weitere Untersuchung musste jedoch wegen Materialmangel unterbleiben.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Fritz Wenner und der Maria, geb. Andreae, wurde ich, Valentin R. E. Wenner, am 11. Juli 1917 in Fratte di Salerno (Süd-Italien) geboren. Mein Vater, seines Berufes Kaufmann, starb im Juli 1936. Meine Eltern waren Auslandschweizer, Bürger von der Stadt St. Gallen, wo auch ich beheimatet bin. Meine Primarschulzeit verlebte ich in Italien. Im Frühjahr 1930 kam ich nach Zürich, um dort das Gymnasium zu absolvieren. Im Jahre 1932 zog unsere Familie nach Zürich und wurde dort wohnhaft. Ich besuchte dort das Freie-Gymnasium und absolvierte im Herbst 1936 die eidg. anerkannte Matur Typ. B. Anschliessend begann ich an der E.T.H. mit dem Chemiestudium. Ich absolvierte dort an der Abteilung IV den Normalstudienplan und bestand im Frühjahr 1941 die Schlussdiplomprüfung mit Erfolg. Im Herbst 1941 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren. Im August 1942 bestand ich hier die Prüfung im Nebenfach Bakteriologie-Hygiene bei Herrn Prof. Dr. R. Doerr. Seit dem Herbst 1941 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation an der Pharmazeutischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein.